



Antibacterial compsn. for food packaging e.g. as film**Publication number:** DE19506395 (A1)**Publication date:** 1995-08-31**Inventor(s):** FORD THOMAS MICHAEL [US]**Applicant(s):** ECOLOGICAL CHEM PROD [US]**Classification:**

- international: A01N37/36; A23B4/10; A23B4/12; A23B4/20; A23L3/00; A23L3/3499; A23L3/3508; A23L3/3544; B65D65/38; B65D81/20; B65D81/24; C08K5/109; C08L67/00; C08L67/04; A01N37/36; A23B4/00; A23B4/12; A23B4/14; A23L3/00; A23L3/3463; B65D65/38; B65D81/20; B65D81/24; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): A01N37/36

- European: A01N37/36; A01N37/36; A23B4/10; A23B4/12; A23B4/20; A23L3/00; A23L3/3499; A23L3/3544; B65D65/38; B65D81/20; B65D81/24

Application number: DE19951006395 19950223**Priority number(s):** US19940201496 19940224**Also published as:** US5639466 (A) JP7258526 (A)**Abstract of DE 19506395 (A1)**

An antibacterial compsn. comprises a homogenous solid soln. of: (a) 5-30 wt.% of a lactide and/or lactic acid oligomer having 2-10 monomer units and (b) 5-20 wt.% of an organic liq. plasticiser which is known to be safe as an additive in moisture-contg. foodstuffs dispersed in (c) 50-90 wt.% of a solid polymer of mol. wt. 3000-200000 from a polylactide and/or a lactic acid copolymer contg. at least 50mol.% lactic acid units.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: 195 06 395.3
②② Anmeldetag: 23. 2. 95
④③ Offenlegungstag: 31. 8. 95

DE 195 06 395 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

24.02.94 US 201496

⑦① Anmelder:

Ecological Chemical Products Co., Newport, Del.,
US

⑦④ Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:

Ford, Thomas Michael, Greenville, Del., US

⑤④ Zusammensetzung und Verfahren zum Verpacken feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verpacken feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel, so daß ihre Haltbarkeit verlängert wird, indem die Lebensmittel mit einem Film umhüllt werden, der Weichmacher und eine Verbindung auf Milchsäurebasis, dispergiert in einer festen Matrix von Poly(milchsäure) oder einem Milchsäure-Copolymer, umfaßt.

DE 195 06 395 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und ein Verfahren zum Verpacken feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Verpacken solcher Lebensmittel auf eine Weise, daß die Haltbarkeit des darin enthaltenen Lebensmittels verlängert wird, indem eine Verbindung auf Milchsäurebasis als Milchsäurequelle verwendet wird.

Hintergrund der Erfindung

Viele feuchtigkeitshaltige Lebensmittelprodukte, wie Fleischwaren, sind gegenüber einer oxidativen Geschmacksverschlechterung und einem mikrobiellen Wachstum während der Lagerung anfällig, insbesondere wenn das Lebensmittel nicht gefroren ist. Zusatzstoffe werden oft in das Lebensmittel eingearbeitet oder auf die Oberfläche des Lebensmittels aufgetragen, um das mikrobielle Wachstum zu verhindern und somit die Haltbarkeit zu verbessern.

Milchsäure ist aufgrund ihrer Sicherheit als Zusatzstoff zu Nahrung ein Stoff, der häufig als Mittel zur Hemmung des mikrobiellen Wachstums vorgeschlagen worden ist. Zu diesem Zweck wurde Milchsäure zur Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Fleisch, einschließlich Fertig-Fleischprodukten und Fleischprodukten mit geringem Fettgehalt, Geflügel- und Meeresfrüchteprodukten, als wirksam befunden. Insbesondere wurde gefunden, daß Milchsäure und die Salze davon eine beträchtliche Wirkung auf die Hemmung des Wachstums von *E. coli*, *Listeria monocytogenes*, *Penicillin expansum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Pseudomonas fluorescens* und *Staphylococcus aureus* besitzen.

Somit wurden Milchsäure und ihre Derivate intensiv als antibakterielle Mittel getestet, ihre Verwendung war bis dato nicht weit verbreitet. Dies beruht teilweise auf dem Fehlen eines verlässlichen und wirtschaftlichen Abgabesystems, durch das die Milchsäure, ohne daß wesentliche Kosten für die enthaltenen Produkte hinzukommen, aufgetragen werden kann.

Zusammenfassung der Erfindung

Somit betrifft die Erfindung gemäß ihrem ersten Gesichtspunkt eine antibakterielle Zusammensetzung, die im wesentlichen frei von Wasser und Milchsäure ist und eine homogene feste Lösung von folgendem umfaßt:

- a. 5—30 Gew.-% einer Verbindung auf Milchsäurebasis, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lactid-, flüssigen Milchsäure-Oligomeren, $(LA)_n$, worin n wenigstens 2 bedeutet, und Gemischen davon.
- b. 5—20 Gew.-% eines flüssigen organischen Weichmachers, der als direkter Zusatzstoff zu feuchtigkeitshaltigen Lebensmitteln als sicher anerkannt wurde und einen Siedepunkt bei Atmosphärendruck von wenigstens 170°C besitzt und
- c. 50—90 Gew.-% Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Poly(milchsäure), Copolymeren von Milchsäure, die wenigstens 50 Mol.-% Milchsäureeinheiten enthalten, und aus den Gemischen davon mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 3000—200 000.

Gemäß einem zweiten Gesichtspunkt betrifft die Erfindung ein Verpackungsmaterial, das zur Verlängerung der Haltbarkeit feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel, die damit in Kontakt sind, geeignet ist, umfassend ein polymeres Substrat, auf das eine feste Schicht der oben genannten antibakteriellen Zusammensetzung aufgetragen wird, die eine Dicke von wenigstens 5 µm aufweist.

Gemäß einem dritten Gesichtspunkt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel, indem das Wachstum von Bakterien darauf gehemmt wird, umfassend das Auftragen einer dünnen Wasserschicht auf das Lebensmittel, Verpacken des Lebensmittels in Kontakt mit der oben beschriebenen antibakteriellen Zusammensetzung und Halten des Lebensmittels in der Packung für einen Zeitraum, der genügt, um die Bildung (durch Hydrolyse) und Diffusion der Milchsäure in das feuchtigkeitshaltige Lebensmittel auszulösen. Alternativ kann die Wasserschicht auf die Kontaktseite mit der antibakteriellen Zusammensetzung aufgetragen werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Die Zeichnung besteht aus den Figuren 1—7, welches graphische Darstellungen sind, die die Wanderung der Milchsäure aus den Polylactidfilmen, die das Lactid enthalten, unter verschiedenen Extraktionsbedingungen zeigen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Allgemeines

Die Erfindung betrifft weitgehend ein Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel, wie Fleischwaren, indem sie mit einem Film aus Poly(milchsäure) und einer lactidhaltigen Zusammensetzung umhüllt werden, die Milchsäure an die feuchte Oberfläche des Nahrungsmittels abgibt, was die

Haltbarkeit des Nahrungsmittels verlängert, indem das bakterielle Wachstum darauf gehemmt wird. Die Zusammensetzung besteht aus einem Poly(milchsäure)-Polymer oder -Copolymer einer Verbindung auf Milchsäurebasis, die hydrolysierbar ist, wobei sich Milchsäure und eine kleinere Menge organischer Weichmacher zur Erleichterung der Diffusion der Milchsäure oder der Verbindung auf Milchsäurebasis aus der Zusammensetzung an die Lebensmittelgrenzfläche bildet.

5

Milchsäure-Polymer

Geeignete Polymere zur erfindungsgemäßen Verwendung sind Poly(milchsäure)-Homopolymere und Copolymere der Milchsäure, die wenigstens 50 Mol-% Milchsäureeinheiten enthalten, und Gemische davon mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 3000—200 000. Es wird bevorzugt, daß das Molekulargewicht des Polymeren 100 000 nicht übersteigt, damit die Mobilität des Lactids und/oder des Oligomeren nicht zu hoch eingeschränkt ist.

10

Poly(hydroxysäure)_n, wie Poly(milchsäure), werden typischerweise hergestellt durch eine katalysierte Ringöffnungspolymerisation des cyclischen Esters (Lactons) oder des dimeren cyclischen Esters des Monomeren. Copolymere werden typischerweise durch katalysierte Copolymerisation von zwei oder mehreren cyclischen Estern und/oder dimeren cyclischen Estern hergestellt. Typische Comonomere sind Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), der dimere cyclische Ester von Glycolsäure, der dimere cyclische Ester von Milchsäure, β -Propiolacton, der cyclische Ester von 3-Hydroxypropansäure, α,α -Dimethyl- β -propiolacton, der cyclische Ester von 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäure, β -Butyrolacton, der cyclische Ester von 3-Hydroxybuttersäure, δ -Valerolacton, der cyclische Ester von 5-Hydroxypentansäure, ϵ -Caprolacton, der cyclische Ester von 6-Hydroxyhexansäure und die Lactone ihrer Methyl-substituierten Derivate, wie 2-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 3-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 4-Methyl-6-hydroxyhexansäure, 3,3,5-Trimethyl-6-hydroxyhexansäure, etc., Dodecalacton, der cyclische Ester von 2-(2-Hydroxyethyl)-glycolsäure.

15

20

Aufgrund ihrer Herstellungsweise wird Polymilchsäure manchmal als Poly(lactid) bezeichnet. Wie hier verwendet, sind die Bezeichnungen "Poly(milchsäure)" und "Poly(lactid)" gegenseitig austauschbar.

25

Das Lactid wird folgendermaßen hergestellt: (1) Polymerisieren von Milchsäure unter Bildung eines Oligomeren, d. h. einer relativ niedermolekularen Poly(milchsäure), (2) Erhitzen des Oligomeren, im allgemeinen in Gegenwart eines Katalysators, um es zu dem Lactid zu depolymerisieren und (3) Gewinnen und Reinigen des Lactids. Siehe beispielsweise Lowe, U.S.-Patentschrift 2 668 162, Bhatia, U.S.-Patentschriften 4 835 293 und 5 023 349, DeVries, U.S.-Patentschrift 4 797 468 und Müller, U.S.-Patentschrift 5 053 522. Milchsäure kann in irgendeiner von vier Formen auftreten. D—, auch als D,D— bekannt, L—, auch als L,L bekannt, D,L— und meso.

30

Die Polymerisation von cyclischen Estern und dimeren cyclischen Estern, die durch Zinnverbindungen katalysiert wird, wird beschrieben bei Young, U.S.-Patentschrift 2 890 208, Blood, U.S.-Patentschrift 3 645 941 und Versfelt, U.S.-Patentschrift 3 839 297. Zinnverbindungen, wie Zinn-2-ethylhexanoat (Zinnocetoat) und weitere Ester von Zinn(II) mit Carbonsäuren, die bis zu 18 Kohlenstoffatome enthalten, sowie Tetraphenylzinn, sind gut bekannte Milchsäure-Polymerisationskatalysatoren. Die Polymerisation mit Zinnoxiden wird beschrieben bei H.R. Kricheldorf und A. Serra, Polymer Bulletin, 14, 497—502, 1985. Die Polymerisation von Milchsäure mit Zinn-2-ethylhexanoat wird beschrieben von J.W. Leenslag und A.J. Pennings, Makromol. Chem. 188, 1809—1814 (1987). Typischerweise wird etwa 0,01—1 Gew.-% Zinnkatalysator verwendet.

35

40

Die Polymerisation durch Yttrium-Verbindungen und Seltene Erden-Verbindungen wurde ebenfalls bereits beschrieben. Die Polymerisation von Lactid mit Katalysatoren, wie Yttrium-tris(methyl-S-lactat) und Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) wird beschrieben bei McLain, U.S.-Patentschrift 5 028 667. Die Polymerisation von Lactid mit Lanthan-bis(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)-i-propoxid wird beschrieben bei Ford, U.S.-Patentschrift 5 208 297.

45

Die Polymerisation von Lactid mit Etherkomplexen, wie mit dem Lanthan-tris(2,2,6,6-tetramethylheptandionat)-diethylenglycoldiethylether-Komplex, wird beschrieben bei Ford, PCT Anmeldung PCT/US92/11309.

Wenn Copolymere der Milchsäure erfindungsgemäß verwendet werden, wird es bevorzugt, daß sie wenigstens 50 Mol-% Milchsäureeinheiten enthalten. Es wird außerdem noch bevorzugt, daß solche Copolymere wenigstens 70 Mol-% Milchsäureeinheiten enthalten.

50

Wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung als selbsttragende Folie ohne Substrat aufgetragen werden soll, wird es bevorzugt, daß das Zahlenmittelmolekulargewicht des Polymeren (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie) wenigstens 25 000 beträgt. Wenn andererseits die Zusammensetzung auf ein Substrat, wie auf Pappe, Polyester oder Poly(vinylidenchlorid), aufgetragen wird, kann der Überzug ein Molekulargewicht von so niedrig wie 3000 besitzen.

55

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verpackungsmaterialien, bei denen die Zusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen wird, wird es bevorzugt, polymere Materialien zu verwenden, die entweder sauerstoff- oder feuchtigkeitsresistent und vorzugsweise resistent gegenüber beidem sind.

Geeignete Substrate umfassen überzogene Pappe, Polyester, Poly(vinylidenchlorid), Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer und dergleichen. Polyolefine können als Substrat für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, jedoch schließen sie Sauerstoff nicht gut aus.

60

Verbindung auf Milchsäurebasis

Verbindungen auf Milchsäurebasis, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, müssen hydrolysierbar sein, um flüssige Milchsäure zu bilden, die in der Lage ist, durch die Polymermatrix an die Oberfläche des feuchtigkeitshaltigen Lebensmittels, z. B., Frischfleisch, zu diffundieren. Insbesondere sind geeignete Verbindungen Lactid und niedermolekulare Milchsäure-Oligomere, d. h. Oligomere, bei denen das Zahlenmittel der Mono-

65

ereinheit(en) wenigstens 2 beträgt.

Wie vorstehend diskutiert, werden solche Oligomere im allgemeinen durch Dehydrierung von Milchsäure hergestellt, und das Lactid wird im allgemeinen durch thermisches Cracken der Oligomeren unter Bildung des entsprechenden cyclischen Diesters (Lactid) hergestellt. Aus diesem Grunde wird es bevorzugt, Oligomere einzusetzen, bei denen n sogar höher als 2 ist, da sie dadurch weniger Wasser enthalten.

Es wird bevorzugt, Lactid als hydrolysierbare Komponente des Verpackungsmaterials zu verwenden, da das Material leichter hydrolysierbar und darum bei einem gegebenen Konzentrationsniveau wirksamer ist. Dennoch können niedermolekulare Milchsäure-Oligomere und Gemische davon mit Milchsäure bei geeigneten Änderungen in der Zusammensetzung verwendet werden.

Weichmacher

Geeignete Weichmacher zur erfindungsgemäßen Verwendung sind diejenigen, die bei normalen Temperaturen flüssig sind, einen atmosphärischen Siedepunkt von wenigstens 170°C besitzen und zur Verwendung als direkte Nahrungsmittel-Zusatzstoffe zu feuchtigkeitshaltigen Lebensmitteln zugelassen sind. Solche Materialien umfassen Weichmacher, die von der Federal Food and Drug Administration in 37CFR21, Abschnitte 175.300 und 181.27 aufgelistet sind und folgendes einschließen:

Acetyltributylcitrat, Acetyltriethylcitrat, p-tert-Butylphenylsalicylat, Butylstearat, Butylphthalylbutylglycolat, Butylstearat, Dibutylsebacat, Di-(2-ethylhexyl)-phthalat, Diethylphthalat, Diisobutyladipat, Diisooctylphthalat, Diphenyl-2-ethylhexylphosphat, epoxidiertes Sojaöl, Ethylphthalylethylglycolat, Glycerin, Glycerylmonooleat, Glyceryltriacetatmonoisopropylcitrat, Mono-, Di- und Tristearylcitrat, Propylenglycol, Sorbit, Triacetin-(glycerintriacetat), Triethylcitrat und Triethylenglycol.

Wenigstens 5 Gew.-% Weichmacher werden in der Zusammensetzung benötigt, um eine adäquate Diffusion der Milchsäure oder Milchsäurevorstufe an die Lebensmitteloberfläche in einer ausreichenden Menge zu erhalten, um eine antibakterielle Wirksamkeit zu erzielen. Andererseits sollten nicht mehr als etwa 20 Gew.-% Weichmacher verwendet werden, so daß die physikalischen Eigenschaften des Films nicht gestört werden. Es wird bevorzugt, daß der Weichmacher in einer Menge von 8 bis 15 Gew.-% für optimale Ergebnisse vorhanden ist. Es wird jedoch erkannt, daß die optimale Menge je nach den physikalischen Eigenschaften des Lactid-Polymeren, der Verbindung auf Milchsäurebasis und des Weichmachers stark variieren kann.

Da der Weichmacher in dem Polymer innig dispergiert werden muß, sollte er in Gegenwart des Polymeren bei Raumtemperatur nicht kristallisieren. Dennoch wird es bevorzugt, daß der atmosphärische Siedepunkt des Weichmachers etwa 170°C übersteigt, jedoch höher sein kann, um übermäßige Verluste durch Verdampfung während der Polymerverarbeitung zu verhindern. Darum wird es außerdem bevorzugt, daß der Siedepunkt des Weichmachers wenigstens 200°C oder mehr beträgt. Die Zersetzungstemperatur des Weichmachers muß natürlich höher als die höchste Verarbeitungstemperatur des Polymeren sein.

Rezeptur

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden leicht durch Schmelzen des Polymeren und Einmischen des flüssigen Weichmachers und der hydrolysierbaren Verbindung auf Milchsäurebasis unter wasserfreien Bedingungen hergestellt. Es ist wichtig, daß die Zusammensetzung und die Komponenten im wesentlichen trocken sind, da jedes vorhandene Wasser zu einer vorzeitigen Hydrolyse der Milchsäurevorstufe (Lactid) führt und ebenso eine Hydrolyse des Milchsäure-Polymeren verursachen kann. Die Zusammensetzungen sind im wesentlichen löslich, und darum werden sie leicht homogen unter geringer Energiezufuhr vermischt.

Es wird erkannt, daß Poly(milchsäure) beim Stehen in Umgebungsluft Wasser aus der Luft absorbieren kann, was wiederum zu einer Hydrolyse des Lactids oder des Polymeren unter Bildung von Milchsäure führen kann. Darum wird es bevorzugt, eine vorzeitige Hydrolyse des Lactids zu verhindern. Aus diesem Grund sollte die Zusammensetzung nicht mehr als 1 Gew.-% von entweder Wasser oder Milchsäure enthalten. Außerdem wird weiterhin bevorzugt, daß die Zusammensetzung nicht mehr als 0,01% Wasser und nicht mehr als 0,1% Milchsäure enthält.

Anwendung

Die oben beschriebene antibakterielle Zusammensetzung ist bei Raumtemperatur fest, kann jedoch auf das zu schützenden Lebensmittelprodukt durch eine Vielzahl von Techniken aufgetragen werden. Sie kann als selbsttragende Folie zum Einhüllen des Lebensmittels geformt werden. Ferner kann sie auf ein geeignetes Polymer-substrat aufgebracht werden, wie auf Pappe, Polyester oder Polyolefin, das sodann als Hülle verwendet werden kann, oder sie kann zu einem Behälter für das Lebensmittel geformt werden.

Ohne Rücksicht darauf, welche Anwendungstechnik verwendet wird, wird es bevorzugt, daß die Schicht aus der Zusammensetzung in Kontakt mit dem Lebensmittel wenigstens 5 µm (0,2 mil) und vorzugsweise 10 µm (0,4 mil) oder mehr in der Dicke beträgt. Die Überzugsdicke wird normalerweise eingestellt, so daß sie die physikalischen Eigenschaften der Komponenten und die Diffundierbarkeit der Verbindung auf Milchsäurebasis aus dem formulierten Überzug zu der Lebensmitteloberfläche wiedergibt. Obwohl dickere Schichten verwendet werden können, wird wenig Vorteil erzielt, wenn die Foliendicke etwa 50 µm (2 mil) übersteigt.

Um die Diffusionswirkung des Lactids oder des Oligomeren zu erleichtern, wird es bevorzugt, daß das feuchtigkeitshaltige Lebensmittel mit einer dünnen Wasserschicht überzogen wird, bevor ein Überzugsfilm aufgetragen wird, oder daß das Lebensmittel in einen Behälter aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegeben wird. Alternativ kann dasselbe Ziel erreicht werden, indem ein dünner Wasserüberzug auf den Film

aufgetragen wird, bevor er auf das Lebensmittel aufgetragen wird oder bevor das Lebensmittel in einen Behälter aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegeben wird.

Beispiele

Beispiele 1—4

Eine Reihe von vier Tests wurde durchgeführt, in denen die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestimmt wurde, eine Milchsäurequelle bereitzustellen, indem verschiedenen Polylactid-Zusammensetzungen einem Auslaugen durch Exposition gegenüber einer wäßrigen Lösung von einbasigem Kaliumphosphat ausgesetzt wurden. Insbesondere wurden jeweils 0,6 g jeder Probenreihe in kleine Stücke geschnitten und in 6 ml von 0,2 M einbasiger Kaliumphosphatlösung gegeben, die in kleinen, mit Deckeln verschlossenen Glasröhrchen enthalten waren. Der pH-Wert einer jeden Lösung wurde mit 2 N NaOH eingestellt. Flüssigkeitsproben, die die ausgelaugte Fraktion einer jeden Probe enthielten, wurden in einmal wöchentlichen Intervallen über einen Zeitraum von 7 Wochen genommen, und die Menge an Milchsäure darin wurde durch Reversed phase-HPLC gemessen. Die Daten wurden als Funktion der Zeit aufgetragen und sind nachstehend in den Fig. 1—7 angegeben.

Die Zusammensetzung und Testbedingungen der getesteten Materialien sind in den Tabellen 1 und 2 nachstehend angegeben:

Tabelle 1

Zusammensetzung der Extraktionstestmaterialien

<u>Material-Nr.</u>	<u>Gew.-%</u>		<u>Gew.-%</u>	
	<u>Polymer</u>	<u>MW-Polymer</u>	<u>Weichmacher</u>	<u>Gew.-% Lactid</u>
X	87	10 000	keiner	13
Y	77	44 000	10	13
Z	77	20 000	10	13

Tabelle 2

Extraktionstestbedingungen

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>pH</u>	<u>Temperatur (°F)</u>
1	5,3	35
2	6,5	35
3	5,3	50
4	6,5	50

Fig. 1 zeigt, daß die weichmacherfreie PLA/Lactid-Zusammensetzung (X) unter den Bedingungen von Beispiel 1 fast keine Milchsäure lieferte. Andererseits zeigten die weichmacherhaltigen Zusammensetzungen (Y und Z) ein Auslaugen der Milchsäure während des siebenwöchigen Testzeitraums.

Gleichmaßen zeigt Fig. 2, daß die weichmacherfreie Zusammensetzung (X) unter den Bedingungen eines hohen pH-Wertes von Beispiel 2 fast keine Milchsäure ergab. Wiederum zeigten die weichmacherhaltigen Zusammensetzungen (Y und Z) ein wesentliches Auslaugen während des siebenwöchigen Testzeitraums.

Bei den Bedingungen der höheren Temperatur der Beispiele 3 und 4 wird in den Fig. 3 und 4 jedoch gezeigt, daß ein gewisses Auslaugen von Milchsäure aus dem weichmacherfreien Material (X) erfolgt. Die Menge ist jedoch deutlich geringer als diejenige aus den Materialien, die Weichmacher enthielten (Y und Z).

Fig. 5 zeigt graphisch die vernachlässigbare Extraktion von Milchsäure aus der weichmacherfreien Zusammensetzung X unter den Bedingungen von sowohl Beispiel 1 als auch Beispiel 2. Andererseits findet eine wesentliche Extraktion unter den Bedingungen der höheren Temperatur der Beispiele 3 und 4 statt.

Die Fig. 6 und 7 zeigen, daß die weichmacherhaltigen Zusammensetzungen hinsichtlich der Milchsäurefreisetzung unter sämtlichen Testbedingungen (Beispiele 1 bis 4) wirksam waren.

Zusammenfassend zeigen diese Daten, daß eine sehr geringe Bildung und Wanderung von Milchsäure erhalten wird, wenn die Polymer/Lactid-Zusammensetzung keinen zusätzlichen Weichmacher enthält. Andererseits wird eine sehr wesentliche Bildung und Wanderung von Milchsäure in die umgebende Flüssigkeit erhalten, wenn

Weichmacher vorhanden ist. In allen Fällen ergaben höhere Temperatur und ein höherer pH-Wert höhere Mengen von Milchsäure in der umgebenden Flüssigkeit. Außerdem wurde gezeigt, daß bei allen pH-Werten und Temperaturniveaus die Verwendung eines höhermolekularen Polymeren (40 000 v. 20 000) höhere Ausbeute an Milchsäure in der umgebenden Flüssigkeit ergaben.

5

Patentansprüche

1. Antibakterielle Zusammensetzung, die im wesentlichen frei ist von Wasser und Milchsäure, umfassend eine homogene feste Lösung von:

- 10 a. 5—30 Gew.-% einer Verbindung auf Milchsäurebasis, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lactid, Milchsäure-Oligomer, worin $n = 2-10$, und Gemischen davon, und
b. 5—20 Gew.-% eines organischen flüssigen Weichmachers, der als indirekter Zusatzstoff zu feuchtigkeitshaltigen Lebensmitteln als sicher anerkannt wird, wobei beide Komponenten a und b in einer festen Matrix von
15 c. 50—90 Gew.-% festem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Poly(milchsäure), Copolymeren von Milchsäure, die wenigstens 50 mol-% Milchsäureeinheiten enthalten, und aus Gemischen davon mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 3000—200 000 dispergiert sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der der Weichmacher Diisobutyladipat ist.

20 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die im wesentlichen zum Überziehen von Substraten geeignet ist, in denen das Polymer ein Molekulargewicht von 3000—20 000 aufweist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die besonders zur Herstellung selbsttragender Folien geeignet ist, in denen das Polymer ein Molekulargewicht von 30 000—200 000 besitzt.

25 5. Verpackungsmaterial, das zur Verlängerung der Haltbarkeit von feuchtigkeitshaltigen Lebensmitteln, die damit in Kontakt sind, geeignet ist, umfassend ein Polymersubstrat, auf das eine feste Schicht der Zusammensetzung nach Anspruch 3 aufgetragen wird, die eine Dicke von wenigstens 5 μm besitzt.

6. Verpackungsmaterial nach Anspruch 5, in dem das Substrat Pappe ist.

7. Verpackungsmaterial, das zur Verlängerung der Haltbarkeit von feuchtigkeitshaltigen Lebensmitteln, die damit in Kontakt sind, geeignet ist, umfassend einen dehnbaren Film der Zusammensetzung nach Anspruch 4, der eine Dicke von wenigstens 5 μm aufweist.

30 8. Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit feuchtigkeitshaltiger Lebensmittel, indem das Wachstum von Bakterien darin gehemmt wird, umfassend Verpacken des Lebensmittels in Kontakt mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1 und Halten des Lebensmittels in der Packung für eine Zeit, die genügt, um die Hydrolyse der Verbindung auf Milchsäurebasis durch Kontakt mit der Feuchtigkeit in dem Lebensmittel auszulösen, so daß sich Milchsäure bildet, und Diffusion der Milchsäure in das feuchtigkeitshaltige Lebensmittel.
35

9. Verfahren nach Anspruch 8, in dem das Lebensmittel mit einer dünnen Schicht von Wasser überzogen wird, bevor die Zusammensetzung aufgetragen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Zusammensetzung mit einer dünnen Schicht von Wasser überzogen wird bevor die Zusammensetzung aufgetragen wird.

40

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

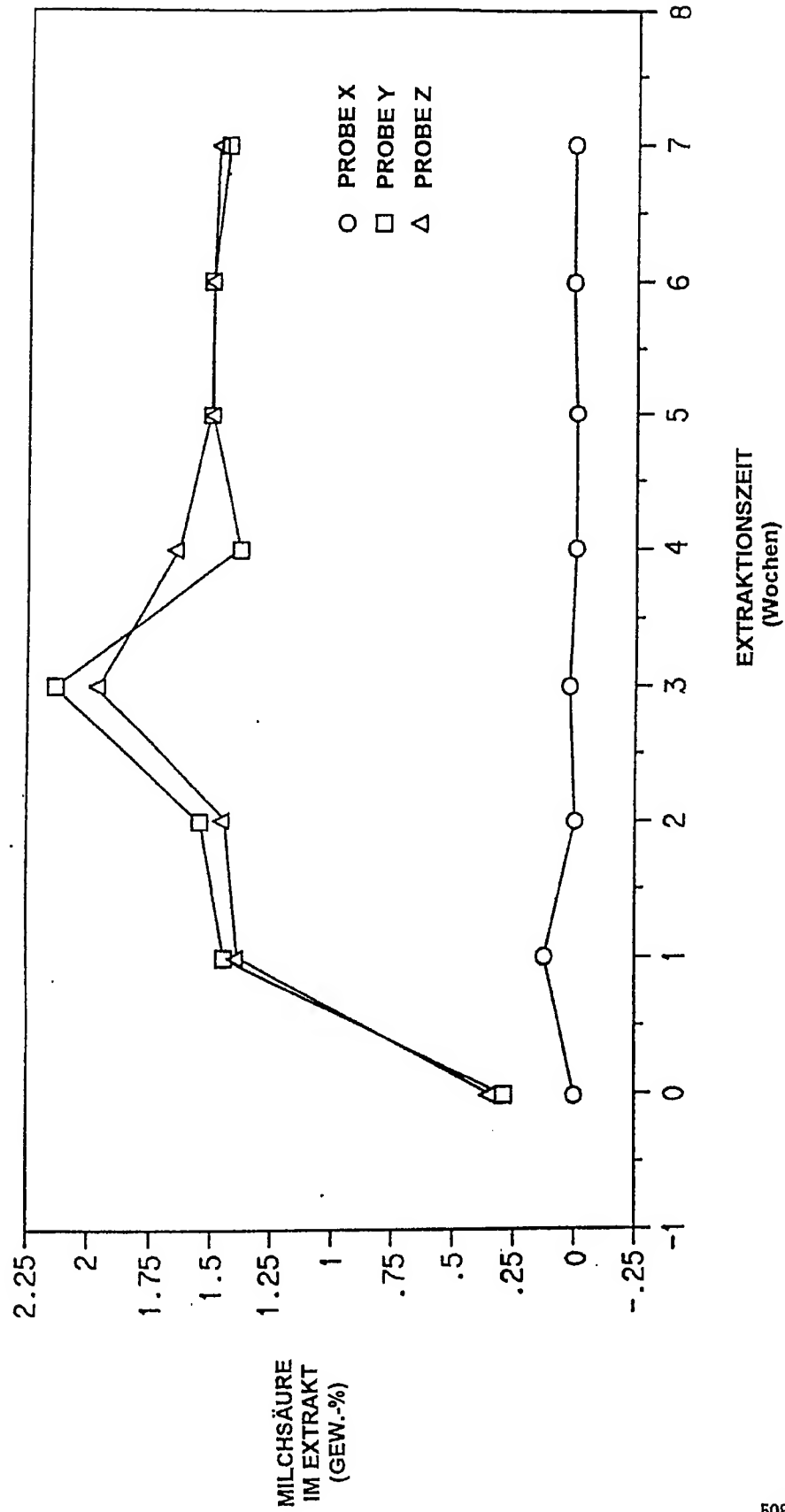


FIG.2

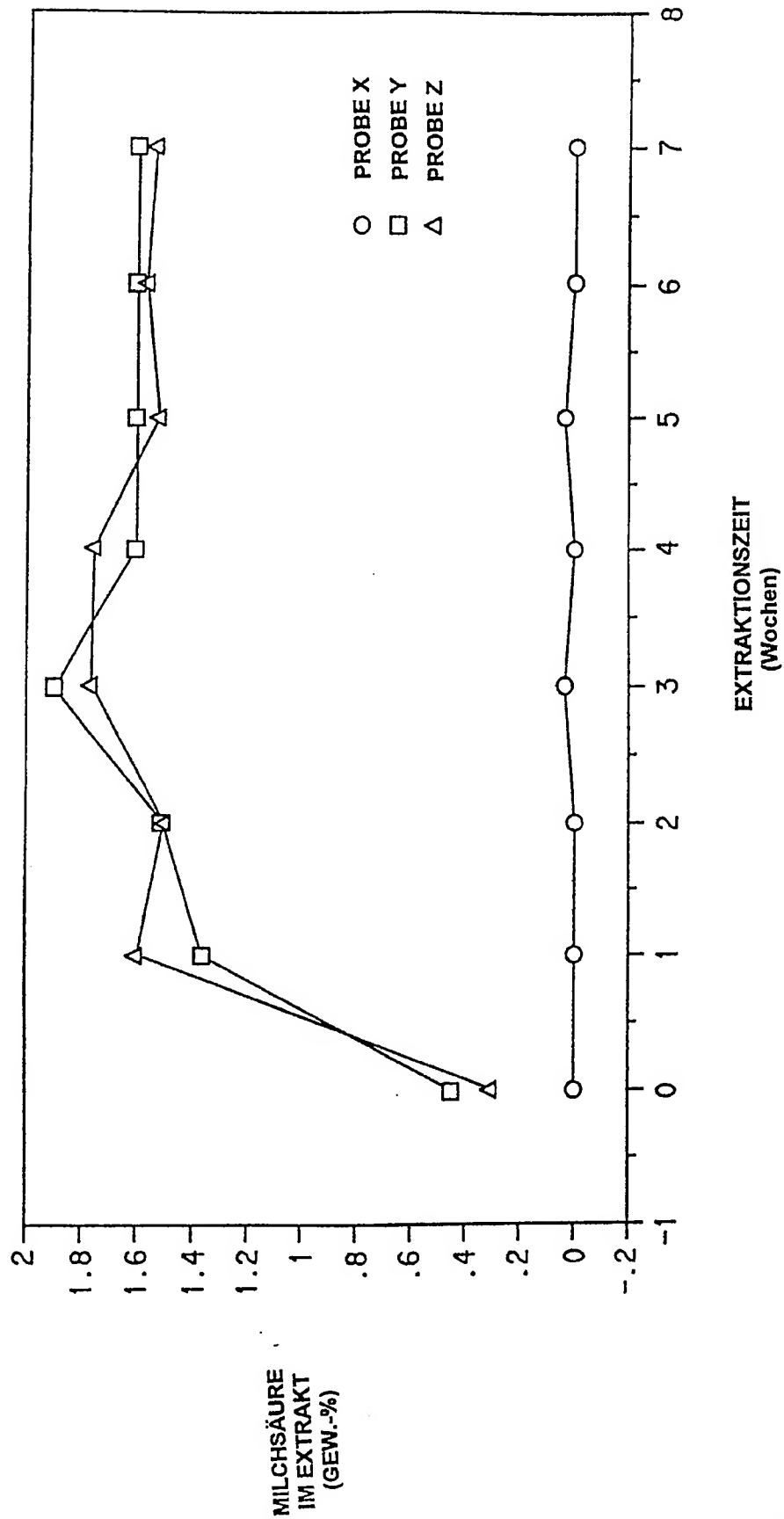


FIG. 3

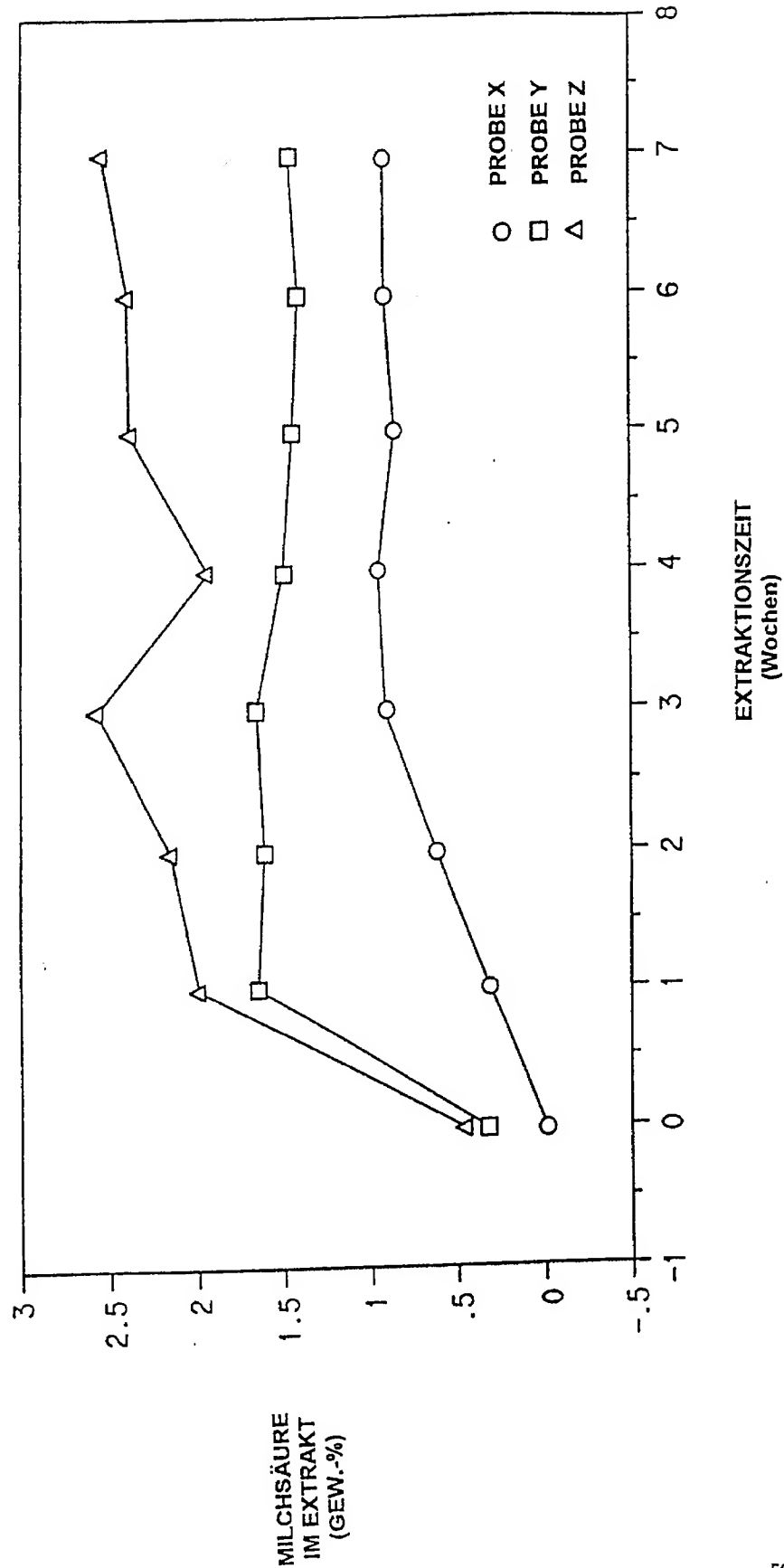


FIG. 4

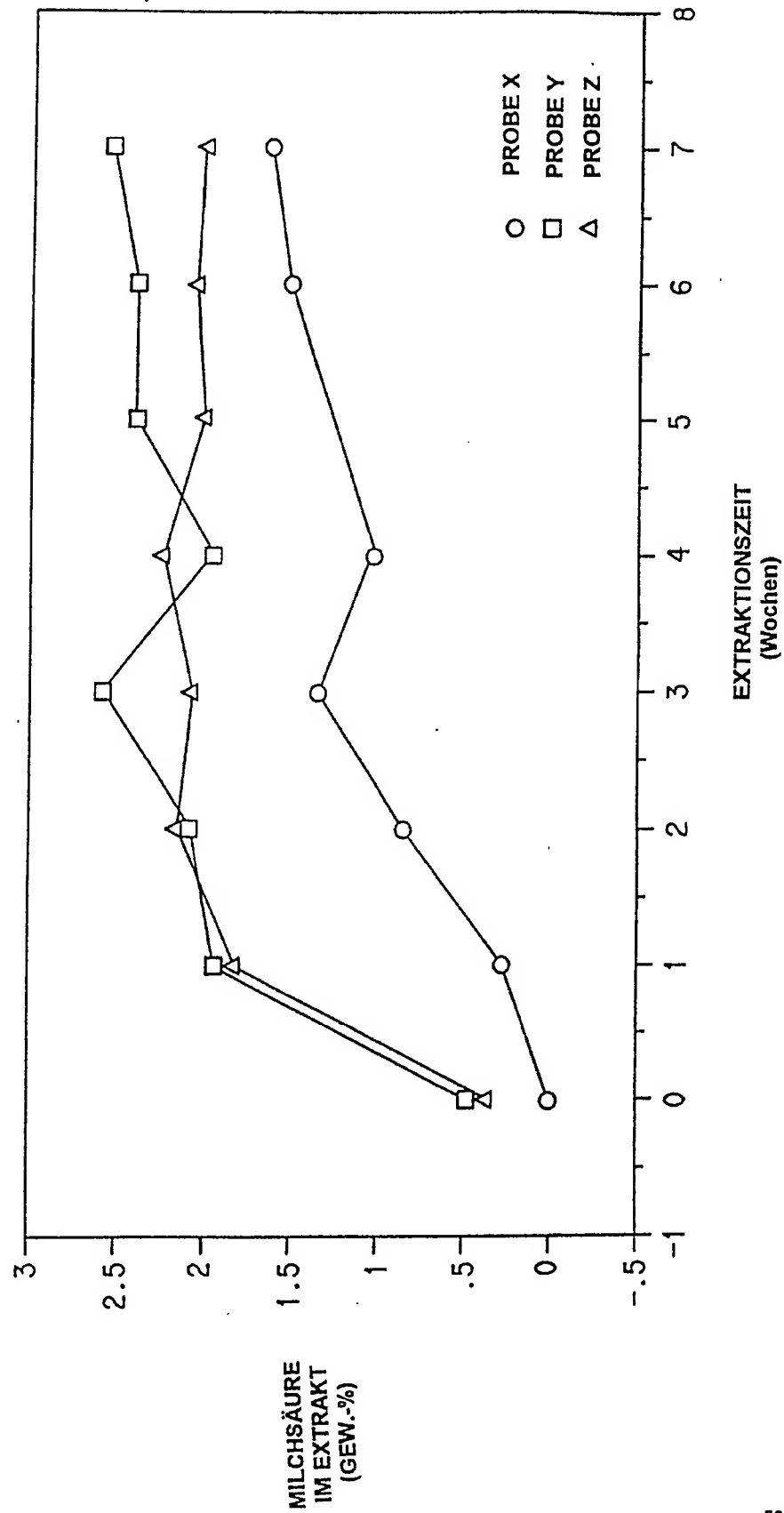


FIG.5

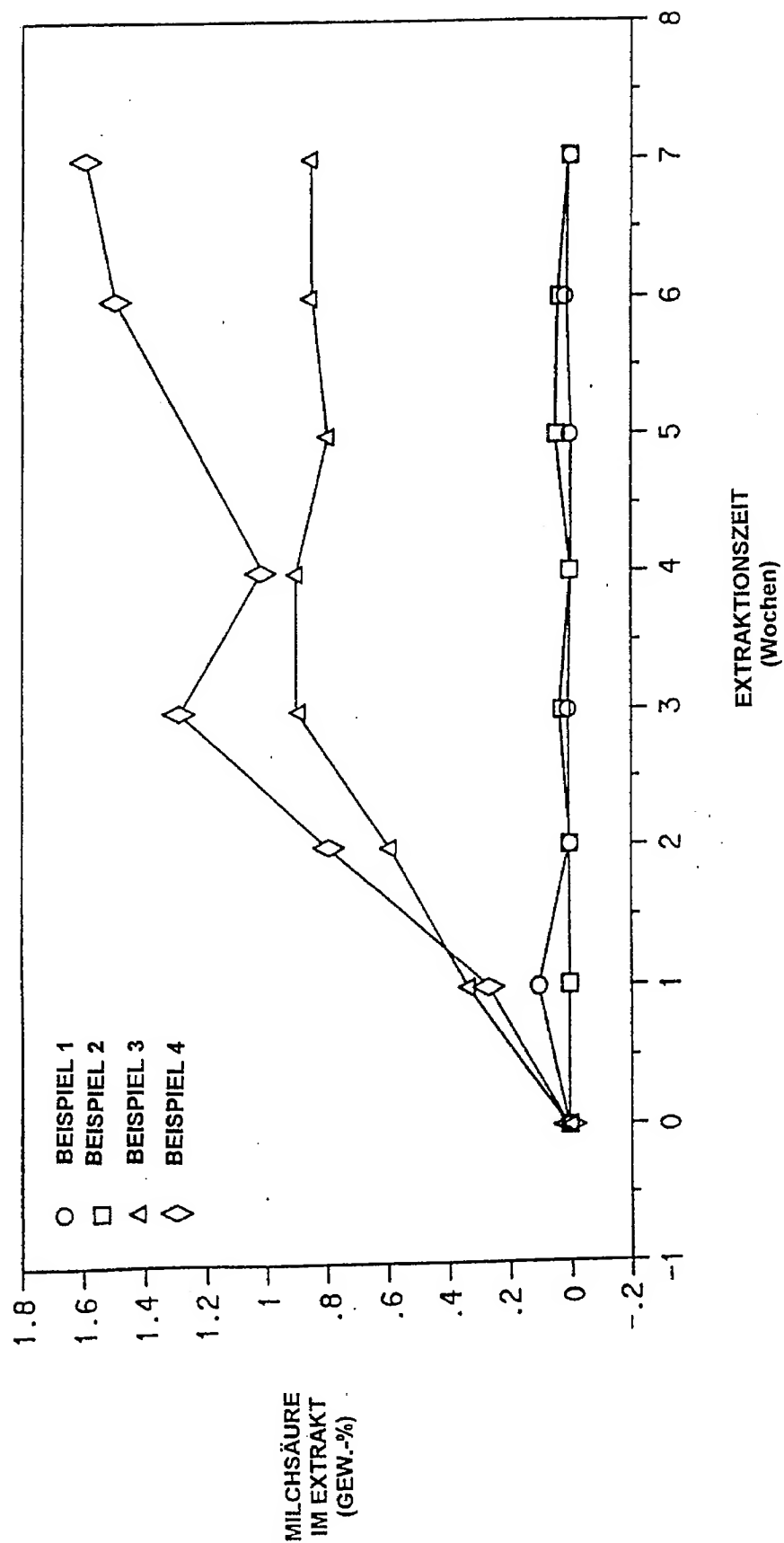


FIG.6

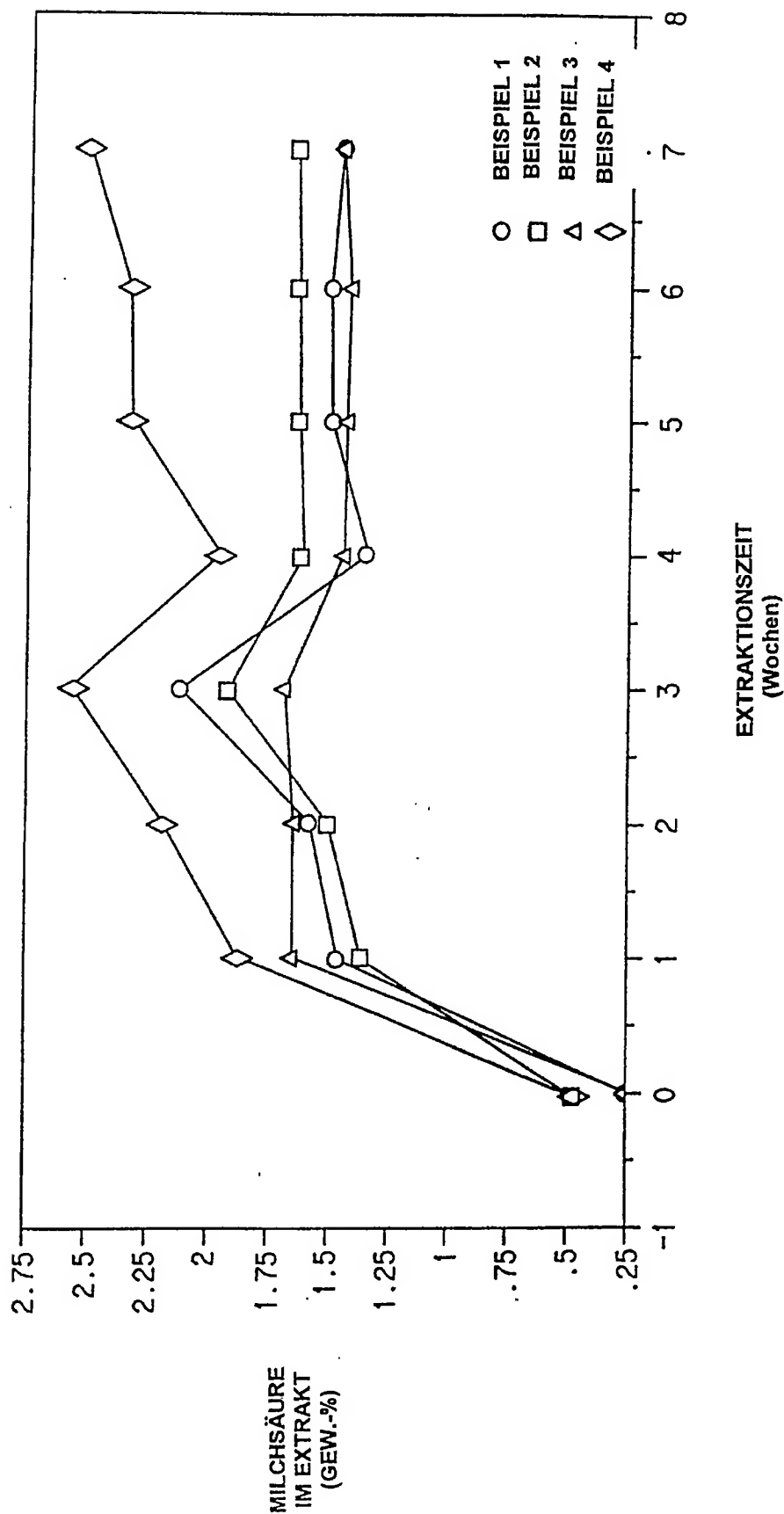


FIG. 7

